

Досліджено реакцію озонування 2-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті. Показано, що після попереднього N-ацилювання 2-амінотолуолу атака озоном перебігає в основному за ароматичним кільцем субстрату з утворенням алифатичних пероксидів. Вихід продуктів окиснення за метильною групою не перевищує 14 %. Запропоновано механізм озонування, який відповідає отриманим експериментальним даним

Ключові слова: озонування, 2-ацетамінотолуол, озон, оцтова кислота, окиснення, 2-ацетамінобензальдегід, 2-ацетамінобензойна кислота

Исследована реакция озонирования 2-ацетаминотолуола в уксусной кислоте. Показано, что после предварительного N-ацилирования 2-аминотолуола атака озоном протекает в основном по ароматическому кольцу субстрата с образованием алифатических пероксидов. Выход продуктов окисления по метильной группе не превышает 14 %. Предложен механизм озонирования, который отвечает полученным экспериментальным данным

Ключевые слова: озонирование, 2-ацетаминотолуол, озон, уксусная кислота, окисление, 2-ацетаминобензальдегид, 2-ацетаминобензойная кислота

УДК 541.127: 542.943

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.29870

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЗОНУВАННЯ 2-АЦЕТАМІНО- ТОЛУОЛУ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

А. Г. Галстян

Доктор хімічних наук, професор
Кафедра технології органічних речовин
Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)
вул. Леніна 31, м. Рубіжне,
Луганська обл., Україна, 93000

1. Вступ

Відомо, що продукти окиснення амінотолуолів – відповідні ароматичні спирти, альдегіди та кислоти є важливими продуктами органічного синтезу. Вони використовуються в синтезі протитуберкульозних [1] та антиракових речовин [2], синтетичних барвників різних класів [3] і т. ін. На практиці їх синтезують із застосуванням окиснювально-відновних методів або різноманітних хімічних перетворень [1, 3]. Проте, більшість з цих методів не мають майбутнього за причин технологічної складності, жорстких умов синтезу та низьких коефіцієнтів переробки вихідної сировини.

Цілком природно, що зазначені проблеми можуть бути вирішені створенням нових технологій окиснення амінотолуолів з використанням озону – доступного і безбаластного окисника [4]. На цей час відомо, що у середовищі оцтової кислоти в присутності перехідних металів і броміду калію метиларени з високою селективністю окиснюються озоном до відповідних ароматичних продуктів [5], разом з тим дані щодо окиснення амінотолуолів озоном суперечливі і не достатні для технічної реалізації цієї реакції [6].

У зв'язку з цим системне дослідження реакції озону з 2-амінотолуолом з метою розробки методу синтезу 2-амінобензойної кислоти є актуальною задачею.

2. Аналіз літературних даних и постановка проблеми

Раніше [5] було встановлено, що озон у розчині оцтової кислоти реагує з 2-амінотолуолом з високою швидкістю ($k_{\text{эф}}=1,4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл.1)) з утворен-

ням переважно смолоподібних сполук, а також нітро-, нітротолуолу і „слідів” толухінону.

Таблиця 1

Залежність константи швидкості реакції озону з 2-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів і температури

T, °C	α	Початкова концентрація, моль·л ⁻¹		$\sqrt{\frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{ArH}]_0}} \times 10^2$	$k_{\text{эф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		$[\text{ArCH}_3]_0$	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^5$		
20	1,70	2,5·10 ⁻⁴	8,68	0,0059	1,4·10 ³ *
		0,04	5,40	3,67	0,57
20	1,70	0,03	6,10	4,51	0,56
		0,02	8,40	6,48	0,54
		0,01	6,35	7,96	0,57
		0,04	5,65	3,76	0,78
30	1,41	0,03	6,50	4,65	0,84
		0,02	7,38	6,07	0,89
		0,01	7,62	8,80	0,95
		0,04	5,65	3,76	1,39
40	1,06	0,03	6,95	4,82	1,49
		0,02	7,95	6,30	1,58
		0,01	6,30	7,93	1,76
		0,04	5,65	3,76	1,39

Примітка: * – для реакції 2-амінотолуолу з озоном.

Отриманий склад продуктів майже не відрізняється від описаного у літературі [6]. Одні автори вважають, що озон в основному атакує амінотолуоли по ароматичному кільцю з утворенням низькомолекулярних продуктів [7], інші відзначають переважне окиснення аміногрупи [8]. Окиснення за метильною групою в літературі взагалі не обговорюється. Реакція передбачає швидку атаку озону по вільній парі електронів

атому азоту з утворенням іон-радикальної пари, яка в залежності від структури аміну перетворюється у різноманітні продукти, більшість з яких являють собою смолоподібні полімери не встановленої будови [6]. Відсутність у продуктах реакції продуктів окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю є наслідком того, що реакційна здатність 2-амінотолуолу по цих напрямках майже на три порядки нижча [9], ніж по аміногрупі.

Напрямок атаки озonom можна змінити і спрямувати по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи, оскільки у цьому випадку утворюється більш міцний, ніж N–H, зв'язок – N–C [10], а вільна пара електронів на атомі азоту бере участь у спряженні з ацетиальною групою. Визначена реакційна здатність 2-амінотолуолу і 2-ацетамінотолуолу в реакціях з озonom підтверджує це припущення: після ацилювання 2-амінотолуолу вона знижується на два порядки (табл. 1) і наближається до значення $k_{\text{еф}}$ для метилбензолів [9].

Таким чином, напрям реакції в умовах озонування 2-ацетамінотолуолу змінюється і стає типовим для реакції озону з алкілбензенами – за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільній групі.

3. Мета і задачі роботи

Метою роботи є вивчення реакції озонування 2-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті. Передбачається, що в умовах досліджень основними напрямками озонування 2-ацетамінотолуолу може бути окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю. Вивчення цих напрямків сприятиме пошуку селективних методів прямого окиснення 2-амінотолуолу з утворенням 2-амінобензойної кислоти.

Поставлена мета була досягнена шляхом вирішення наступних задач:

1. Дослідження складу продуктів реакції озонування 2-ацетамінотолуолу у розчині оцтової кислоти.
2. Вивчення кінетичних закономірностей і механізму реакції озону з 2-ацетамінотолуолом при різних температурах.

4. Методика проведення озонування 2-ацетамінотолуолу та аналізу реакційної маси

В експериментах використовували крижану оцтову кислоту марки „х.ч.” без попереднього очищення, хроматографічно чисті 2-амінотолуол і 2-ацетамінотолуол. 2-Ацетамінотолуол синтезували ацилюванням 2-амінотолуолу оцтовою кислотою при температурі 114 °С, 2-ацетаміно-бензальдегід – по методиці, описаній у [11], а 2-ацетамінобензиловий спирт і 2-ацетамінобензойну кислоту – по методикам, описаним у [12, 13]. Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [4].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0,2 л. Концентрацію 2-ацетамінотолуолу і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідної хроматографії [14]. Визначення констант швидкості реакції озону з 2-амінотолуолом і його ацилюванням похідним проводили по методиці, описаній

у роботі [14]. Кількість поглиненого озону знаходили за допомогою ознограм з використанням параболічної формули Сімпсона [15]. Стехіометричний коефіцієнт за озonom знаходили за формулою: $n = \Delta O_3 / \Delta AgH$, де ΔAgH – витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3) у молях.

5. Результати кінетичних досліджень озонування 2-ацетамінотолуолу та їх обговорення

На рис. 1 приведені результати досліджень реакції озону з 2-ацетамінотолуолом в середовищі оцтової кислоти при температурі 20 °С. При атмосферному тиску окиснення 2-ацетамінотолуолу озonom перебігає без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних пероксидів – 80,7 % (рис. 1). Серед продуктів окиснення метильної групи у початковий період реакції ідентифіковано „сліди” 2-ацетамінобензилового спирту, 2-ацетамінобензальдегід (12 %), а наприкінці – 2-ацетамінобензойна кислота (14 %), яка при необхідності може легко гідролізуватися до відповідної 2-амінобензойної кислоти (рис. 1).

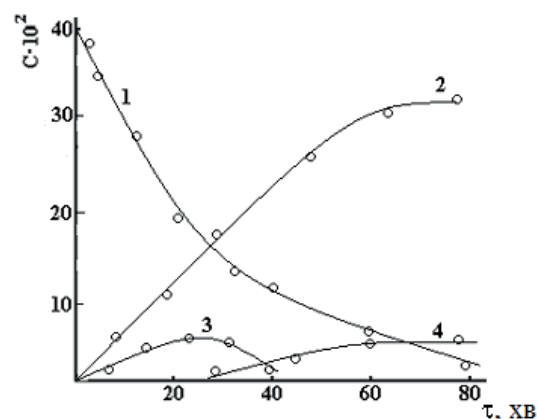


Рис. 1. Кінетика окиснення 2-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 20 °С: $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; 1 – 2-ацетамінотолуол; 2 – пероксиди; 3 – 2-ацетамінобензальдегід; 4 – 2-ацетамінобензойна кислота; C – концентрація 2-ацетамінотолуолу і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ – час процесу окиснення, хв

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом (5 мм. рт. ст.) пероксиди являють собою маслянисту рідину світло-жовтого кольору, вони легко розчиняються в оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді, але важко у тетрахлорметані, активно взаємодіють з йодидом калію та гідроксидом натрію. З йодидом калію пероксиди реагують протягом однієї години з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл. 2). Характер взаємодії з йодидом калію [16] та стехіометричний коефіцієнт реакції за озonom (1,23) дають можливість уявити будову пероксидів з однією гідропероксидною групою.

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні 2-ацетамінотолуолу існує два напрями атаки озonom: по метильній групі з утворенням кисневмісних похідних 2-ацетамінотолуолу і ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних перокси-

дів, причому, переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3).



Таблиця 2

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів 2-ацетамінотолуолу з йодидом калію на результати аналізу при 20 °C ([ArCH₃]₀=0,4, [O₃]₀=4,7·10⁻⁴ моль·л⁻¹)

Час окиснення, хв.	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹ ·10 ²	
	після години витримки	після 24 годин витримки
10	3,3	3,4
20	6,3	6,3
30	9,5	9,7
40	14,6	14,5
60	25,2	25,5
80	31,8	31,9

В умовах окиснення озонотолуїною сумішню утворений 2-ацетамінобензильний радикал швидко перетворюється у 2-ацетамінопероксидний радикал, який диспропорціонує за реакцією (6) [17]. Реакцією пероксидного радикалу з субстратом (5) можна знехтувати, оскільки для толуолів вона на два порядки нижча за реакцію диспропорціювання (6) [17].

При температурах до 20 °C реакція озону з 2-ацетамінотолуолом при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетичній області, а швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 2).

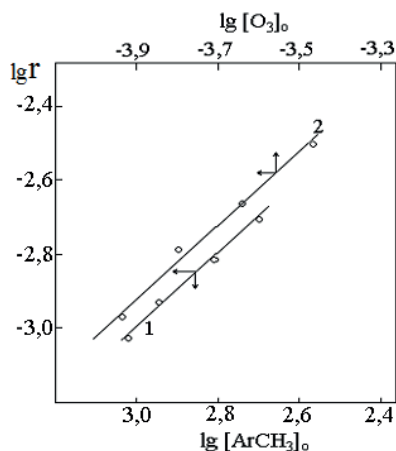


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення 2-ацетамінотолуолу від концентрації субстрату (1) і озону (2) при 20 °C

При більш високих температурах перший порядок по реагентах порушується і ефективна константа швидкості реакції k_{еф} виявляє залежність від початкових концентрацій озону і 2-ацетамінотолуолу (табл. 1, рис. 3):

$$k_{\text{еф}} = k' + k'' / (\sqrt{[\text{O}_3]_0 / [\text{AcNHArCH}_3]_0}), \quad (7)$$

де k' і k'' – експериментальні параметри, які залежать від температури.

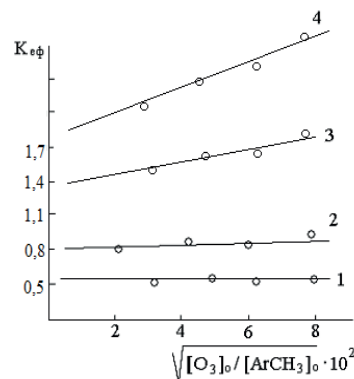


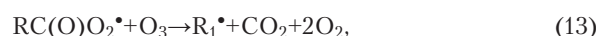
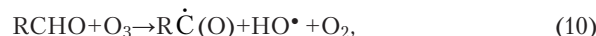
Рис. 3. Залежність константи швидкості (k_{еф}, л·моль⁻¹·с⁻¹) реакції озону з 2-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів при 20 °C (1), 30 °C (2), 40 °C (3), 50 °C (4)

Рівняння для швидкості витрачання озону у цих мовах записується у вигляді:

$$r_{\text{O}_3} = k' [\text{O}_3]_0 [\text{AcNHArCH}_3]_0 + k'' [\text{O}_3]_0^{1,5} [\text{AcNHArCH}_3]_0^{0,5}. \quad (8)$$

Залежність (8) свідчить про можливість одночасного існування неланцюгового (r'=k'/[O₃]₀[AcNHArCH₃]₀) і ланцюгового витрачання озону (r''=k''/[O₃]₀^{1,5}[AcNHArCH₃]₀^{0,5} [18]). Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю у первинній реакції з субстратом (р. 1–3).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що воно пов'язане з участю озону у реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами [19] (р. 10–16). Про це свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів (рис. 4) (р. 9), співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом.



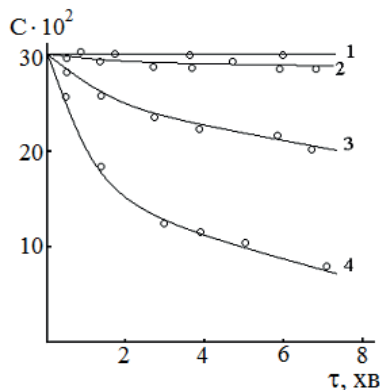


Рис. 4. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 2-ацетамінотолуолу при 20 °С (1), 30 °С (2), 40 °С (3), 50 °С (4); С — концентрація пероксидів, моль·л⁻¹

Вважаючи, що ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегідом зі швидкістю $r_{\text{RCHO}}[\text{O}_3]$, отримуємо $r_{\text{O}_3} = k_{14}[\text{RCHO}]^{0.5}[\text{O}_3]^{1.5}$ або $r_{\text{O}_3} \sim [\text{O}_3]_0 \sqrt{t}$. Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від r_{RCHO} і $[\text{O}_3]_0$ вказує на можливу участь озону у лімітуючій стадії продовження ланцюгу (р. 14 і 15) і квадратичному обриві ланцюгу (р. 16). Протікання реакції (13) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 у газах, що відходять.

У стаціонарному режимі окиснення за умов, що лімітуючою стадією є реакція (14), маємо:

$$r_{\text{O}_3} = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5} [\text{O}_3]_0^{1.5} [\text{RCHO}]_0^{0.5}. \quad (17)$$

Отримане рівняння за своєю суттю відповідає другій частині рівняння (8), записаному на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k_{14} = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5}. \quad (18)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюгу k_{14} , можна прийняти величину $k_{16} = 10^8$ і $k_{10} \approx 4,3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [19], тоді для 2-ацетамінотолуолу (при 30 °С $k_{14} = 0,17$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 3)) величина $k_{14} \approx 1,2 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

6. Висновки

Таким чином показано, що реакція озону з 2-амінотолуолом в оцтовій кислоті перебігає з високою швидкістю і переважно по вільній парі електронів гетероатома, продукти окиснення метильної групи субстрату в цих умовах не утворюються. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи. 2-Ацетамінотолуол окиснюється з утворенням продуктів деструктивного окиснення ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів (80,7 %) і продуктів окиснення метильної групи 2-ацетамінобензальдегіду і 2-ацетамінобензойної кислоти (14 %). Озон в умовах реакції витрачається за двома напрямками: при температурах до 20 °С переважним є неланцюговий механізм витрачання озону, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

Література

1. Дайсон, Г. Химия синтетических лекарственных веществ [Текст] / Г. Дайсон, П. Мей. – М.: Мир, 1964. – С. 128–140.
2. Elderfield, R. C. Synthesis of potential anticancer agents. I. Nitrogen mustards derived from P-N,N-bis(2-chloro-ethyl)-aminobenzaldehyde [Text] / R. C. Elderfield, I. S. Covey, J. B. Geiduschek, W. L. Meyer, A. B. Ross, J. H. Ross // The Journal of Organic Chemistry. – 1958. – Vol. 23, Issue 11. – P. 1749–1753. doi: 10.1021/jo011105a047
3. Венткатараман, К. Химия синтетических красителей. Т. 2. [Текст] / К. Венткатараман. – Л.: Химия, 1957. – С. 821 с.
4. Разумовський, С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками [Текст] / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. – Луганськ: СДУ, 2000. – 318 с.
5. Галстян, А. Г. Окисление метилфенолов и метиланилинов озоном в среде уксусного ангидрида [Текст] : матер. между. симп. / А. Г. Галстян, А. А. Седых, А. С. Бушуев, А. И. Тарасенко // Advanced Science in Organic chemistry. – Судак, 2006. – С. 147.
6. Bailey, P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds. Vol. 2. [Text] / P. S. Bailey. – N-Y. L. Academic Press, 1982. – 497 p.
7. Hon, Y. S. Synthetic applications of the amine-base treatment in the ozonolysis of substituted-allyl silyl ethers or -allyl esters via a novel ene-diol type rearrangement [Text] / Y. S. Hon, Y. C. Wong // Tetrahedron. – 2005. – Vol. 46, Issue 8. – P. 1365–1368. doi: 10.1016/j.tetlet.2004.12.135
8. Hon, Y. S. Polymer-supported tertiary amine in organic synthesis: a useful reagent in the conversion of alkenes to carbonyl compounds via the corresponding ozonides [Text] / Y. S. Hon, K. C. Wu // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, Issue 4. – P. 493–498. doi: 10.1016/s0040-4020(02)01558-2
9. Галстян, Г. А. Реакции озона с алкилбензолами в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян // Журн. физ. хим. – 1992. – Т. 66, № 4. – С. 875–878.
10. Гуревич, Л. В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону [Текст] / Л. В. Гуревич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратов. – М.: Мир, 1974. – 351 с.
11. Wei, W. Design and syntheses of efficient and thermally stable diamino chromophores for NLO application [Text] / W. Wei, Y. Cheng, W. Dong // Arkivoc. – 2003. – Vol. 2. – P. 59–69.
12. Вейганд, К. Методы эксперимента в органической химии [Текст] / К. Вейганд, Г. Хильгетаг. – М.: Химия, 1967. – 994 с.

13. Галстян, А. Г. Кинетика и механизм окисления 4-нитротолуола озоном в растворе уксусной кислоты в присутствии металлбромидного катализатора [Текст] / А. Г. Галстян, Н. Ф. Тюпало, П. Ю. Андреев // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 91–94.
14. Галстян, А. Г. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде [Текст] / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 125–128.
15. Барышников, С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии [Текст] / С. В. Барышников, Р. Б. Медведев, Ю. Я. Фиалков. – Киев: Вища школа, 1986. – 456 с.
16. Эмануэль, Н. М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления [Текст] / Н. М. Эмануэль. – М.: Химия, 1969. – 495 с.
17. Захаров, И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома [Текст] / И. В. Захаров, Ю. В. Галетий // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 615–621.
18. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
19. Комиссаров, В. Д. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ [Текст] / В. Д. Комиссаров, И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1979. – № 6. – С. 1205–1212.

Досліджено якісну та кількісну дію на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану бінарних каталітичних систем складу: нафтенат кобальту та амінокислоти різної будови, а також індивідуального каталізатора – кобальтової солі 2-(гептадеканоїламін) пентадіонової кислоти (КСГПК). Визначено вплив попередньої ультразвукової обробки КСГПК на процес окиснення. Встановлено залежності якісного та кількісного складу продуктів реакції від природи добавки та її концентрації

Ключові слова: амінокислоти, каталітичні системи, рідиннофазне окиснення, катализ, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон

Исследовано качественное и количественное влияния на жидкофазное гомогенно-каталитическое окисление циклогексана бинарных каталитических систем состава: нафтенат кобальта и аминокислоты разного строения, а также индивидуального катализатора – кобальтовой соли 2-(гептадеканоиламин) пентадионової кислоти (КСГПК). Определено влияние предварительной ультразвуковой обработки КСГПК на процесс окисления. Установлены закономерности качественного и количественного состава продуктов реакции от природы добавки и ее концентрации

Ключевые слова: аминокислоты каталитические системы, жидкофазное окисление катализ, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон

УДК 661.7:547.2/4

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.29586

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В ПРИСУТНОСТІ АМІНОКИСЛОТ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

О. О. Супрун

Аспірант*

E-mail: terick-zol@rambler.ru

В. В. Реутський

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: reutskyu@yahoo.com

О. С. Іващук

Кандидат технічних наук,
старший научний співробітник*

E-mail: ivaschuk@polynet.lviv.ua

С. О. Мудрий

Кандидат технічних наук,
молодший науковий співробітник*

E-mail: mso1984tm@mail.ru

*Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

На сьогодні каталітичне окиснення вуглеводнів має важливе економічне та промислове значення. Зараз залишається актуальною проблема пошуку нових ефективних каталізаторів та їх модернізація для цих

процесів. Дана робота спрямована на дослідження синтезованого металовмісного каталізатора та модифікацію каталітичних систем, шляхом використання добавок до промислового каталізатора, у процесі окиснення циклогексану (ЦГ). Одним із напрямків розвитку сучасної хімічної промисловості є наблизен-